



### III-069 – TRATAMENTO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO DIESEL COMBUSTÍVEL VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – FOTO-FENTON

**Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Aluno de Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco.

**Maurício Alves da Motta Sobrinho<sup>(2)</sup>**

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande-PB. Doutor em Engenharia Química pelo Institut National Polytechnique de Lorraine, França. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

**Mirella de Andrade Loureiro<sup>(3)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Aluna de Mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco.

**Alyna Maria de Oliveira Silva<sup>(4)</sup>**

Aluna de Iniciação Científica CNPq. Estudante de graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Professor Arthur de Sá, s/n - Cidade Universitária - Recife - PE - CEP: 50740-521 - Brasil - Tel: (81) 2126-7268 - e-mail: jorgevcavalcanti@ig.com.br , mottas@ufpe.br.

#### RESUMO

O presente projeto de pesquisa fundamentado às necessidades de tratamentos de solos contaminados com poluentes orgânicos derivados de petróleo recorreu aos Processos Oxidativos Avançados (POA) como alternativa para o tratamento dos mesmos. Os processos oxidativos avançados baseiam-se na degradação molecular dos compostos de carbono, encerrando em gás carbônico e água, além de outros produtos e subprodutos. Nesse processo, na realidade, não há a remoção do material orgânico tóxico, mas a sua destruição através de reações químicas de oxi-redução. O solo utilizado foi retirado do Município de Ipojuca (PE), onde está sendo construída a Refinaria de Petróleo Abreu e Lima. O mesmo foi contaminado com o óleo diesel comercial. Para a descontaminação do solo foi utilizado um POA derivado da ação do peróxido de hidrogênio, o reagente Foto-Fenton ( $H_2O_2/Fe^{+2}/UV$ ). Foi realizado um estudo, em escala laboratorial, baseado num planejamento experimental  $2^3$ . As variáveis estudadas foram: pH, volume de peróxido de hidrogênio e utilização de íons ferrosos (endógeno ou via sulfato ferroso). Como resposta a este tratamento, fez-se leitura do teor de carbono orgânico total (COT), selecionando a melhor situação dentre aquelas estudadas no planejamento. Para estas análises, a degradação do COT variou entre 65 e 75% do teor inicial.

**PALAVRAS-CHAVE:** Processos Oxidativos Avançados; Reagente Fenton; Solos Contaminados; Diesel.

#### INTRODUÇÃO

A implantação de uma Refinaria de Petróleo no Estado de Pernambuco traz consigo a possibilidade de ocorrerem problemas sérios de contaminação de solos e águas. Evidentemente não é o desejado, porém, exemplos ocorridos no mundo todo fazem crer que isto poderá infelizmente acontecer.

A recuperação de solos é cada vez mais estudada em todo planeta. Eles desempenham um papel de máxima importância no meio ambiente, tais como: na agricultura, no suporte físico-químico da vegetação, na filtração natural de poluentes, como trocadores de íons, reservatório de matéria orgânica, entre outros.

A remediação de sítios e solos poluídos é uma problemática muito importante no que se refere à proteção do meio ambiente. De fato, as atividades industriais presentes e passadas provocaram a aparição de milhares de hectares de áreas poluídas em todo planeta. Sabe-se que os solos desempenham um papel fundamental na transferência dos poluentes. Eles controlam o transporte destes na direção do subsolo e das águas subterrâneas, assim como a transferência para a superfície e em particular na direção dos animais e vegetais, que irão incidir diretamente sobre a saúde humana.



As indústrias de petróleo lidam com problemas de difícil solução concernentes as atividades voltadas para a proteção ambiental em todo mundo, principalmente, as que estão ligadas à água superficial, subterrânea, ar e solo. Isso acontece em virtude de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e armazenamento do petróleo e seus derivados, como: gás natural, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, parafinas, asfalto, alcatrão de hulha, gasolina, querosene, óleo diesel, óleo combustível e óleo lubrificante.

Dentre os poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no petróleo e em seus derivados, merecem destaque os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Esses hidrocarbonetos são biorrefratários, hidrofóbicos e recalcitrantes, sendo conhecidos como tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Devido a sua hidrofobicidade, os HPA tendem a ser adsorvidos fortemente na matéria orgânica do solo por muitos anos, tornando-se reservatórios desses compostos (Ennel *et al.*, 2004; Gao *et al.*, 2006). Para esta problemática, técnicas de remediação são requeridas como: extração de vapores do solo (SVE), bioventilação, extração com solventes, dessorção térmica, torres de aeração, fitorremediação, biorremediação e aterros controlados têm sido usados (Kong *et al.*, 1998; Higarashi, *et al.*, 2000; Simonnot & Croze, 2007). Muitos desses processos apresentam longos períodos de tratamentos e altos custos, tornando muitas vezes o processo inviável.

Atualmente, existe um grande número de processos de tratamento de solos contaminados que são utilizados industrialmente, tais como: físicos (dessorção térmica, confinamento, etc); físico-químicos (oxidação, lavagem, etc.) e biológicos (biorremediação, fitorremediação, etc.), os quais funcionam em alguns casos *ex situ* (remoção da terra para tratamento em local ou equipamento adequado) ou *in situ* (sem remoção da terra). Todavia, particularmente para os processos *in situ*, ainda falta um aprofundamento no estudo do mesmo para que se obtenha um aumento na eficiência dos tratamentos e uma avaliação dos impactos por eles provocados. E ainda, que aborde sobre a qualidade dos solos em termos de sua reutilização na agricultura.

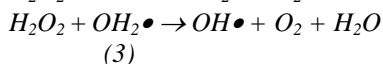
Como uma nova alternativa, vem se estudando Processos Oxidativos Avançados (POA), com o objetivo de degradar hidrocarbonetos de petróleo presentes no solo. Esses processos vêm se destacando como uma tecnologia para tratamento de contaminantes orgânicos. A grande vantagem desse processo é o fato de ser um tipo de tratamento destrutivo, onde o contaminante é degradado através de reações químicas de oxidação-redução (Tiburtius *et al.*, 2004).

O tipo de oxidação que nos propomos a estudar mais especificamente é a oxidação provocada pelo peróxido de hidrogênio. Ela consiste na injeção de um reativo (no caso do nosso trabalho será o reagente Foto-Fenton) que provoca uma degradação nos poluentes orgânicos gerando como produtos finais CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (mais eventualmente outros produtos, como gases de enxofre e nitrogênio e subprodutos, como moléculas orgânicas ainda não completamente degradadas).

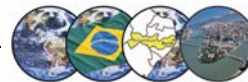
#### ***Oxidação por peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)***

O radical hidroxila, principal agente oxidante dos POA, pode ser gerado com eficiência a partir de sistemas que envolvam radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV). O sucesso desse processo tem sido geralmente atribuído a estequiometria de formação de radicais hidroxilas, pois a combinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV é uma das maneiras mais fáceis de produzir esses radicais.

A absorção do fóton UV pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dissociado em radicais hidroxilas cujo mesmo reage rapidamente e não seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos pela abstração do próton ou pela adição C = C da ligação insaturada. O processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV envolve a fotólise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O mecanismo que é aceito para esta fotólise é a ruptura da ligação O-O pela luz ultravioleta formando dois radicais hidroxilas, como demonstra a Equação 1 (Hernandez *et al.*, 2002; Beltrán *et al.*, 1997). Outras reações também podem ocorrer, como as Equações 2, 3, 4.



Alguns problemas influenciam a eficiência desse processo tais como (Rodrigues *et al.*, 2003):



- Comprimento de onda abaixo de 200nm. O processo requer comprimento de onda de 200-400nm para tornar o processo eficiente (Tachiev, 1998);
- Efluentes turvos contendo fortes absorvedores UV tais como compostos orgânicos aromáticos requer alta incidência de luz, que aumenta o custo do processo;
- Esse sistema não é aplicado em tratamento *in-situ*;
- Requer pH ácido.

O método de irradiação não é limitado para lâmpada UV e pode se usar luz solar. Alguns de produtos químicos podem ser oxidados por este processo, tais como: hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, alcanos, alcenos, éteres, cetonas dentre outros.

Os radicais hidroxilas gerados na presença de compostos orgânicos podem reagir em três diferentes maneiras, como mostram as Equações 5, 6 e 7 (Legrini *et al*, 1993):

abstração do hidrogênio



adição eletrofílica



transferência de elétrons



A elevada eficiência de degradação dos sistemas fotoquímicos assistidos por  $H_2O_2$  tem sido bastante documentada. Dentre os resultados importantes encontram-se a completa e rápida degradação de 1,4-dioxano (Stefan *et al*, 1999), pentaclorofenol (Te-Fu *et al*, 1998), 2-clorobifenil (Wang *et al*, 1999) e fenol (Martyanov, 1997) em meio aquoso.

A degradação eficiente de espécies orgânicas presentes em água residuais de refinarias e em outros efluentes da indústria petroquímica foi relatada recentemente (Stepnowsk *et al* 2002; Siedlecka *et al* 1997). Em geral admite-se que o sistema UV /  $H_2O_2$  apresenta uma excelente potencialidade como tratamento terciário, promovendo a fragmentação de espécies recalcitrantes.

#### **Reagente Foto-Fenton ( $H_2O_2$ /UV/ $Fe^{+2}$ )**

O Reagente de Fenton é composto de uma solução de peróxido de hidrogênio e um sal de Ferro ( $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ ) em meio ácido, produzindo radicais hidroxila com grande poder oxidante na degradação de contaminantes tóxicos (Ghiselli *et al*, 2002).

Reações de Fenton tem sido largamente utilizada na destruição de contaminantes orgânicos incluindo compostos aromáticos policlorinados (Sedlack *et al*, 1991), uma variedade grande de herbicidas (Pignatello, 1992; Arnold *et al*, 1995; Bier *et al*, 1999), e também pesticidas (Higarashi *et al*, 1999; Ghiselli *et al*, 2002) em solução aquosa ou disperso no solo.

Em 1894 H.J.H. Fenton relatou que íons ferrosos, na presença de peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido málico. Quarenta anos mais tarde o mecanismo da decomposição do peróxido catalisada pelo ferro foi postulado por Haber-Weiss, 1934. Esse mecanismo está descrito nas Equações 8 e 9, respectivamente.



Além destas, uma série de outras reações de competição podem ocorrer, como descrevem as Equações 10 - 16 (Walling, 1975).





A taxa de remoção inicial do poluente orgânico pelo reagente  $Fe^{3+}/H_2O_2$  é muito mais lenta que para o reagente  $Fe^{2+}/H_2O_2$ , talvez pela baixa reatividade do íon  $Fe^{3+}$  como o peróxido.

O radical hidroxila é gerado por uma cadeia de mecanismos, e reage de maneira rápida e não seletiva com a maioria dos compostos orgânicos pela abstração de hidrogênio ou adição a ligação insaturada  $C = C$ . No ataque às ligações  $C - H$  por radicais hidroxila, a ordem de seletividade é carbono terciário > carbono secundário > carbono primário, porém a reatividade pode aumentar com grupos doadores de elétrons ( $-OH$ ,  $-OR$ , amidas), e pode diminuir com a presença de grupos eletronegativos (ácido acético, acetona, halo álcoois). O carbânion gerado pelo ataque do radical hidroxila reage com o  $O_2$  para formar organo-peróxidos ( $ROO\bullet$ ) que pode se decompor, formando  $HO_2\bullet$ , ou um produto oxigenado (Fares *et al.*, 2003).

O processo que utiliza os Reagentes de Fenton combinados com radiação UV de fonte artificial como as lâmpadas brancas, ou fonte natural como a luz solar, é chamado de reação Foto-Fenton. Esse processo é capaz de aumentar a eficiência na degradação dos compostos orgânicos devido à contínua regeneração do ferro (II) via foto-redução do ferro (III), conforme demonstra a Equação 17. Os comprimentos de onda mais importantes nas reações Foto-Fenton ficam entre 300 e 400 nm, sendo que as emissões solares começam em 300 nm (Krutzler *et al.*, 1999; Nogueira e Guimarães, 2000; Chen *et al.*, 2001).

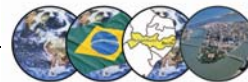


Para o sucesso das reações de Fenton devem ser estudados os seguintes parâmetros: concentração de peróxido de hidrogênio, íons ferrosos e férricos, e o pH do sistema. A concentração de peróxido e de íons de ferro vai variar em função do tipo e concentração do contaminante.

Sabe-se que o pH do meio influencia na geração de radicais hidroxila, portanto, também influencia na eficiência da oxidação. Para valores de pH acima de quatro a degradação diminui, porque o ferro precipita na forma de hidróxido. Excesso de peróxido pode provocar auto decomposição, formando água e oxigênio e a recombinação dos radicais hidroxila, por isso o peróxido deve ser adicionado a mistura numa concentração ótima a fim de alcançar as maiores taxas de degradação. Lu *et al.* (2000) observaram que o ótimo das reações ferro-catalíticas ocorre em pH 3. Segundo Utset *et al.* (2000) a formação de radicais hidroxila no  $pH > 3$  tem sido questionada, apontando a existência de complexos  $Fe(II)-H_2O_2$  como responsáveis pelo ataque de moléculas orgânicas. Em soluções ácidas, a adição a uma ligação dupla ou a extração de um hidrogênio é assumida como o primeiro passo do ataque do radical hidroxila às espécies orgânicas. Ghaly *et al.* (2001) avaliaram o efeito do pH na degradação do p-clorofenol. No pH 3 houve 100% de degradação utilizando  $Fe(III)$  e 98% utilizando  $Fe(II)$ , no pH 5 a taxa de degradação caiu para 74% com  $Fe(II)$  e 68% com  $Fe(III)$ . As condições de pH alto limitam o uso dos Reagentes de Fenton na remediação de solos.

No caso de descontaminação de solo deve-se observar se o mesmo não apresenta naturalmente altos teores de ferro, de modo a ser fonte geradora de ferro para a reação de Fenton. Alguns trabalhos encontrados na literatura relatam o uso do próprio mineral inorgânico presente no solo, principalmente magnetita, hematita e geotita (Kong *et al.*, 1998; Watts *et al.*, 2000).

A maior vantagem do processo de Fenton sobre os outros sistemas de produção de radicais hidroxila é a sua simplicidade, os reagentes são de fácil aquisição, baixo custo, e os produtos de reação não agredem o meio ambiente. Um ponto comum nos estudos de degradação de compostos tóxicos que deve se ter cuidado no método de Fenton é a mineralização incompleta do composto orgânico envolvido.



## MATERIAIS E MÉTODOS

O solo utilizado nesta pesquisa foi retirado do município de Ipojuca (PE), onde está sendo construída a Refinaria de Petróleo Abreu e Lima. Ele foi contaminado pelo óleo diesel, fonte de diversos hidrocarbonetos, entre eles os HPA. Um aspecto importante e extremamente relevante do trabalho é que poderemos utilizar os conhecimentos adquiridos neste estudo e extrapolá-lo para outras situações, como por exemplo, um caso real de contaminação de outros solos.

### *Procedimento experimental para o preparo e contaminação do solo com óleo diesel*

Para o preparo e a contaminação do solo com óleo diesel, detalha-se abaixo o procedimento experimental desta etapa:

- Coloca-se 1 alíquota de 1 kg do solo em recipientes fundos de vidro (tipo Marinex®);
- Adiciona-se 400 mL do óleo diesel;
- Homogeneiza-se a mistura;
- Armazena-se a amostra de solo contaminado no interior de uma geladeira, em um recipiente fechado.

Posteriormente, foram realizados estudos de degradação da matéria orgânica existente no solo, através dos POA.

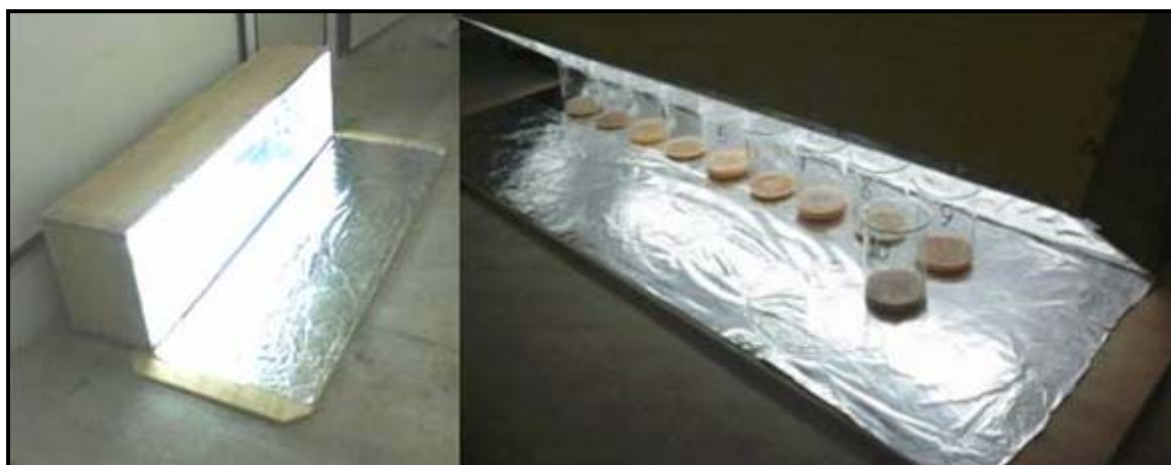
### *Caracterização do solo*

A caracterização do solo será realizada de acordo com a metodologia do EMBRAPA, 1997, com o objetivo de auxiliar o desenvolvimento do tratamento.

Serão levantadas inicialmente as características físico-químicas do solo, tais como: pH, condutividade elétrica ( $\text{dS.m}^{-1}$ ), carbono orgânico ( $\text{g.kg}^{-1}$ ), matéria orgânica ( $\text{g.kg}^{-1}$ ), nitrogênio ( $\text{g.kg}^{-1}$ ), relação C/N, fósforo assimilável ( $\text{g.kg}^{-1}$ ), complexo sortivo formado pelos cátions ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{H}^+$  ( $\text{cmol.kg}^{-1}$ )).

### *Procedimento experimental para degradação dos contaminantes utilizando os processos oxidativos avançados*

O estudo da oxidação avançada no solo contaminado com óleo diesel comercial foi realizado baseado num planejamento fatorial  $2^3$ . Para o estudo laboratorial utilizaremos um ambiente iluminado artificialmente com luz branca (fonte UV), circundado com folhas de papel laminado conforme mostra a Figura 01.



**Figura 01: Montagem experimental para geração de UV**

### *Planejamento experimental para degradação oxidativa provocada pelo reagente Foto-Fenton*

Neste experimento a massa do solo contaminado será 5 g e o tempo de contato igual a 8 h. Para esta etapa da pesquisa, serão utilizados os seguintes materiais e produtos:

- Sistema oxidativo (Figura 01);
- Solução de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )  $17,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ;
- Solo contaminado com óleo diesel;





- 18 Béqueres de 500mL, onde será realizada a oxidação;
- Solução de sulfato ferroso hepta hidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), sendo  $[\text{Fe}^{+2}] = 0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ ;
- Papéis indicadores de pH.

Para realização desta etapa, detalha-se o planejamento experimental na Tabela 01. Os sistemas serão realizados em duplicata. As variáveis deste estudo serão:

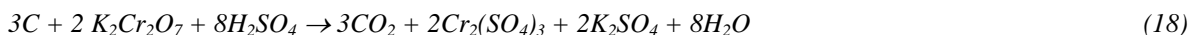
- pH = 3 ou 7, com ponto médio em pH = 5, acidificação via  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e alcalinização por NaOH;
- Volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo 80 mL do peróxido representando 1,363 mols e 40 mL do oxidante representando 0,682 mols. O ponto médio será 60 mL do peróxido, representando 1,022 mol do mesmo;
- Adição de 20 mL da solução ferrosa  $[\text{Fe}^{+2}] = 0,18 \text{ mol.L}^{-1}$  ou utilização apenas do ferro endógeno, natural do solo, ou seja, adição de 0 mL da solução ferrosa  $[\text{Fe}^{+2}] = 0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ . Para o ponto médio, considera-se a adição de 10 mL da solução ferrosa  $[\text{Fe}^{+2}] = 0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Tabela 01: Planejamento experimental para oxidação por Foto-Fenton**

| FATORES   | NÍVEIS DOS FATORES                                   |  |  |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|
| pH  | pH <sub>1</sub> = 3                                  |  |  |  | pH <sub>2</sub> = 7                                  |  |  |  |
| Volume de $\text{H}_2\text{O}_2$ (mL)                               | V <sub>1</sub> = 40                                  |  | V <sub>2</sub> = 80                                  |  | V <sub>1</sub> = 40                                  |  | V <sub>2</sub> = 80                                  |  |
| Volume da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mL) | Fe <sub>1</sub> =0                                   | Fe <sub>2</sub> =20                                  | Fe <sub>1</sub> =0                                   | Fe <sub>2</sub> =20                                  | Fe <sub>1</sub> =0                                   | Fe <sub>2</sub> =20                                  | Fe <sub>1</sub> =0                                   | Fe <sub>2</sub> =20                                  |
| Nome do Experimento   | pH <sub>1</sub><br>V <sub>1</sub><br>Fe <sub>1</sub> | pH <sub>1</sub><br>V <sub>1</sub><br>Fe <sub>2</sub> | pH <sub>1</sub><br>V <sub>2</sub><br>Fe <sub>1</sub> | pH <sub>1</sub><br>V <sub>2</sub><br>Fe <sub>2</sub> | pH <sub>2</sub><br>V <sub>1</sub><br>Fe <sub>1</sub> | pH <sub>2</sub><br>V <sub>1</sub><br>Fe <sub>2</sub> | pH <sub>2</sub><br>V <sub>2</sub><br>Fe <sub>1</sub> | pH <sub>2</sub><br>V <sub>2</sub><br>Fe <sub>2</sub> |
| Matriz de Planejamento  | -1-1-1   | -1-1+1   | -1+1-1   | -1+1+1   | +1-1-1   | +1-1+1   | +1+1-1   | +1+1+1   |

#### **Determinação do carbono orgânico total no solo**

Como primeira análise sobre o POA utilizado, quantificou-se como resposta do tratamento o carbono orgânico total (COT), servindo como um indicativo de qual procedimento experimental utilizar quando for necessária a degradação dos HPA. A determinação do COT foi feita utilizando-se o Método Walkey-Black Modificado. Esse método consiste em oxidar o carbono orgânico do solo pelo dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) em meio sulfúrico formando gás carbônico e água, conforme mostra a Equação 18.



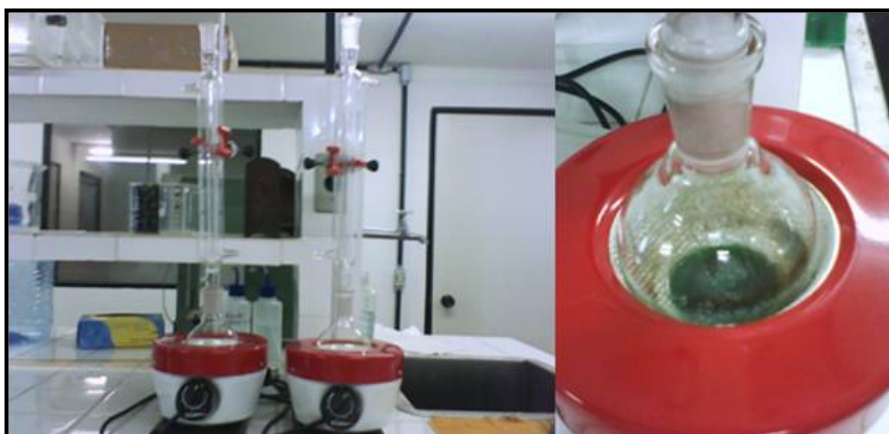
O excesso de dicromato de potássio remanescente da oxidação do carbono orgânico é titulado com sulfato ferroso amoniacal, segundo a Equação 19.



Os materiais e reagentes utilizados nesta etapa da pesquisa estão detalhados abaixo:

- Solução de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )  $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ ;
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) P.A.;
- Difenilamina;
- Solução de sulfato ferroso amoniacal  $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$  0,1N;
- Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) P.A.;
- Chapa aquecedora;
- Bureta;
- Agitador magnético;
- Condensador;
- Balão de fundo chato de 250ml.

Pesa-se 0,5 g do solo num balão de fundo redondo de 250 ml e adiciona-se 10 ml da solução sulfo-crômica  $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ . Em seguida, este balão será levado à manta aquecedora durante 5 minutos, até alcançar a fervura branda. Deixa-se esfriar e adiciona-se 80 ml de água destilada, 2 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e 3 gotas de difenilamina. Titula-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal até o aparecimento de uma coloração verde, indicando o ponto final da titulação. A Figura 02 mostra a montagem experimental utilizada.



**Figura 02: Montagem experimental para determinação do COT**

A solução sulfo-crômica é preparada dissolvendo-se 19,61 g de  $K_2Cr_2O_7$  seco em 250 mL de água destilada num balão volumétrico de 1L. A esta mistura é adicionada uma solução contendo já resfriada, com 500 mL, sendo 250 mL de ácido sulfúrico concentrado e 250 mL de água destilada. Completar o balão até a marca final.

Para a solução de sulfato ferroso amoniacal, dissolve-se 40 g do mesmo com 500 mL de água destilada e 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. Completa-se o volume do balão volumétrico.

Para a difenilamina, dissolve-se 1 g da mesma em uma solução 100 mL de ácido sulfúrico concentrado.

Observação: Para teores maiores que 2% de carbono, deve-se adicionar crescentes quantidades de  $K_2Cr_2O_7$  : 20, 30, 40 ou 50 ml até que a coloração amarela apareça sem traços verdes. Proceder à fervura e, em seguida, espera-se esfriar para diluir a solução 1:5 em volumes de 100, 150, 200 e 250 ml, respectivamente. Pipetar 50 ml da solução, diluir com 80 ml de água e titular com o  $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$ .

Ao final da titulação, mede-se o volume gasto de sulfato ferroso amoniacal (V) e aplica-o na Equação 20, determinando o teor do COT por kg de solo.

$$C \text{ (g/kg)} = (40 - V) \times (40/V \text{ branco}) \times 0,6 \quad (20)$$

Dentre todas as análises, aquela que obtiver maior redução percentual de COT será utilizada nos próximos, como degradação de HPA e cinética de decomposição do  $H_2O_2$ .

### **PRIMEIRA ETAPA: CARACTERIZAÇÃO DO SOLO**

Esta etapa da pesquisa consistiu na caracterização do solo *in natura*, bem como a realização da análise do COT após a contaminação do mesmo pelo óleo diesel.

### **RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA**

Os resultados da caracterização do solo estão detalhados na Tabela 02.

Tabela 02: Caracterização do solo *in natura*

|                                  |      |   |      |
|----------------------------------|------|---|------|
| pH                               | 5,9  | Silte (%)                                 | 5,5  |
| condutividade elétrica (dS/m)    | 0,3  | Argila (%)                                | 10,5 |
| COT solo <i>in natura</i> (g/kg) | 4,7  | Ca <sup>2+</sup> (cmol.kg <sup>-1</sup> ) | 0,2  |
| COT solo contaminado (g/kg)      | 32,4 | Mg <sup>2+</sup> (cmol.kg <sup>-1</sup> ) | 0,8  |
| matéria orgânica (g/kg)          | 39,8 | K <sup>+</sup> (cmol.kg <sup>-1</sup> )   | 0,04 |
| nitrogênio (g/kg)                | 0,3  | Na <sup>+</sup> (cmol.kg <sup>-1</sup> )  | 0,04 |
| relação C/N                      | 15,7 | Al <sup>3+</sup> (cmol.kg <sup>-1</sup> ) | 1,0  |
| fósforo assimilável (g/kg)       | 1,2  | H <sup>+</sup> (cmol.kg <sup>-1</sup> )   | 4,1  |
| Areia (%)                        | 84,0 |   |      |

Os resultados indicaram um solo levemente ácido e arenoso, além do ganho excessivo do COT após a sua contaminação. O mesmo indicou também uma pequena quantidade de ferro facilmente extraível.

## SEGUNDA ETAPA: DEGRADAÇÃO DO COT POR FOTO-FENTON

Esta etapa da pesquisa consistiu na análise do COT do solo após a realização do POA envolvido no trabalho. Os resultados indicaram uma diminuição do mesmo entre 65 e 75%, o que indica uma redução percentual bastante aproximada.

## RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

De todos os experimentos descritos pelo planejamento experimental mostrado na Tabela 01, o experimento (4) que representa -1 +1 +1 (menor pH, maior volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e inserção de íons ferrosos) foi aquele que obteve melhor resultado, com aproximadamente 75% de remoção. Enquanto que o experimento com maior pH, menor volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sem o adicionamento de íons ferrosos, revelou a menor degradação do COT.

A razão destes resultados é explicada pela influência do pH do sistema, que em torno de pH = 3 é favorável e pela utilização de Fe<sup>2+</sup>, que potencializa a geração dos radicais •OH. A Tabela 03 mostra o resultado da redução do teor de carbono orgânico total.

Observa-se também que o volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não se apresentou de forma tão relevante, como pode ser observado comparando o experimento (2) e (4), em iguais condições de pH e Fe<sup>2+</sup>, o que pode significar redução de custo do processo oxidativo, uma vez que obtêm-se resultados próximos com metade do volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tabela 02: Degradação do COT do solo

| Experimento | pH | V H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL) | [Fe <sup>2+</sup> ]=0,18M (mL) | COT final | Redução % do COT |
|-------------|----|--------------------------------------|--------------------------------|-----------|------------------|
| (1) -1-1-1  | 3  | 40                                   | 0                              | 11,0      | 66,2             |
| (2) -1-1+1  | 3  | 40                                   | 20                             | 8,5       | 73,6             |
| (3) -1+1-1  | 3  | 80                                   | 0                              | 10,7      | 67,1             |
| (4) -1+1+1  | 3  | 80                                   | 20                             | 8,1       | 74,9             |
| (5) +1-1-1  | 7  | 40                                   | 0                              | 11,3      | 65,1             |
| (6) +1-1+1  | 7  | 40                                   | 20                             | 10,3      | 68,3             |
| (7) +1+1-1  | 7  | 80                                   | 0                              | 11,2      | 65,5             |
| (8) +1+1+1  | 7  | 80                                   | 20                             | 9,7       | 70,1             |
| (9) 0 0 0   | 5  | 60                                   | 10                             | 8,8       | 72,8             |

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

O processo oxidativo avançado Foto-Fenton foi responsável pela degradação de 65 a 75% do carbono orgânico total do solo contaminado com óleo diesel.





Entre as variáveis estudadas o pH e a inserção de  $\text{Fe}^{2+}$  mostraram-se representativos no sistema. Entretanto, comparando-se os volumes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em experimentos de iguais condições de pH e íons ferrosos, a degradação do COT não foi tão superior que justifique o aumento de volume do oxidante. O que servirá para redução significativa de custos no processo oxidativo.

A degradação de COT poderá servir como um indicativo de qual metodologia deverá ser utilizada na degradação em trabalhos futuros de HPA, sendo necessário, portanto, fazê-las e compará-las.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, M. ; ÁLVAREZ, P. “Tratamiento de águas mediante oxidación avanzada (II): Procesos con peróxido de hidrógeno”. *Ingeniería Química*, v. 332, p. 165-169, 1997.
2. GHISELLI, G. “Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados”. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas, 2002.
3. HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. “A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente”. *Química Nova*, v. 79 p. 16, 2000.
4. KONG, S. H.; WATTS, J. R. ; CHOI, J. H. “Treatment of Petroleum Contaminated Soils using iron mineral Catalysed Hydrogen Peroxide”. *Chemosphere*, v. 37(8), p. 1473-1482, 1998.
5. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. “Photochemical processes for water treatment”. *Chemical Reviews*, v. 93(2), p. 671-698, 1993.
6. MARTYANOV, I. N.; SAVINOV, E. N. ; PARMON, V. N. “A comparative study of efficiency of photooxidation of organic contaminants in water solutions in various photochemical and photocatalytic systems. 1. Phenol photooxidation promoted by hydrogen peroxide in a flow reactor”. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, v. 107(1-3), p. 227-231, 1997.
7. STEPNOWSKI, P.; SIEDLECKA, E. M.; BEHREND, P.; JASTORFF, B. “Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater”. *Water Research*, v. 36(9), p. 2167-2172, 2002.
8. SIMONNOT M.O.; CROZE, V. Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués. *Techniques de l'Ingénieur*, Dossier J3981, 2007.
9. TACHIEV. “Hydrogen peroxide oxidation of phenol catalyzed by iron ions”. *Chemical oxidation Symposium*, 1998.
10. TE-FU, L. H.; JAMES R. B. “Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution”. *Water Research*, v. 32(2), p. 489-497, 1998.
11. TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. ; Leal, E. S. “Contamination of waters by BTXs and processes used in the remediation of contaminated sites”. *Química Nova*, v. 27(3), p. 441-446, 2004.
12. WANG, Y.; FENGKAI, L.; ZHULU, L.; ZHENG, X. ; YUBIN, T. “Photolysis of anthracene and chrysene in aquatic system”. *Chemosphere*, v. 38(6), p. 1273-1278, 1999.